

## (54) MODIFIED PHENOL RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

(11) 4-351617 (A) (43) 7.12.1992 JP

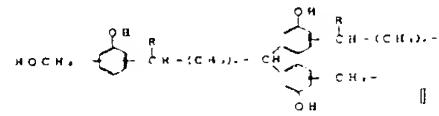
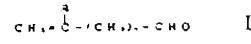
(21) Appl. No. 3-225411 (22) 29.5.1991

(71) SUMITOMO BAKELITE CO LTD (72) MASAYUKI KOJIMA(2)

(51) Int. Cl. C08G8/10

**PURPOSE:** To improve flexibility, toughness, punchability, water resistance, and electrical properties by reacting a reaction product of a phenol with a specific linear compd. with formaldehyde.

**CONSTITUTION:** A phenol is reacted with 0.1-0.5mol (based on 1mol of the hydroxyl groups of the phenol) of a linear compd. of formula I (wherein n is 3-16; and R is H or methyl) having a terminal unsatd. group and a terminal aldehyde group at 80-160°C in the presence of an acid catalyst, and a part or most of unreacted phenol is removed from the reaction system. The obtnd. reaction product is reacted with formaldehyde in an amt. of 0.5-2.0mol based on 1mol of the phenolic hydroxyl groups of the product at 80-100°C in the presence of a basic catalyst to give a resol-type modified phenol resin compsn. of formula II.



## (54) MODIFIED PHENOL RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

(11) 4-351618 (A) (43) 7.12.1992 (19) JP

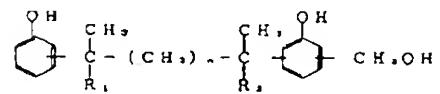
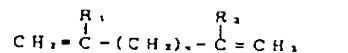
(21) Appl. No. 3-225408 (22) 29.5.1991

(71) SUMITOMO BAKELITE CO LTD (72) MASAYUKI KOJIMA(2)

(51) Int. Cl. C08G8/30, C08G8/24

**PURPOSE:** To improve flexibility, toughness, punchability, water resistance, and electrical properties by reacting a reaction product of a phenol with a specific linear diene with formaldehyde.

**CONSTITUTION:** A phenol is reacted with 0.2-0.8mol (based on 1mol of the hydroxyl groups of the phenol) of a linear diene of formula I (wherein n is 1-14; and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each H or methyl) at 80-160°C in the presence of an acid catalyst. The reaction product is reacted with formaldehyde in an amt. of 0.5-2.0mol based on 1mol of the phenolic hydroxyl group of the product at 80-100°C in the presence of a basic catalyst to give a resol-type modified phenol resin compsn. of formula II.



II

## (54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE

(11) 4-351619 (A) (43) 7.12.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 3-154079 (22) 28.5.1991

(71) KURARAY CO LTD (72) SHINJI KOMORI(1)

(51) Int. Cl. C08G18/48

**PURPOSE:** To produce a polyoxytetramethylene-based thermoplastic polyurethane excellent in elasticity, transparency, and extrudability.

**CONSTITUTION:** Polyoxytetramethylene glycol having a number-average mol.wt. of 900-1,100 and a dispersion value of mol.wt. distribution of 2.1 or lower, a chain extender, and an org. diisocyanate are melt polymerized at 220-280°C. The dispersion value is a ratio of the viscosity-average mol.wt. to the number-average mol.wt.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-351619

(43)公開日 平成4年(1992)12月7日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 18/48

識別記号

NDZ

庁内整理番号

7602-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特開平3-154079

(22)出願日

平成3年(1991)5月28日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 小森 慶次

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

(72)発明者 山下 節生

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 弹性、透明性および押出成形性の全てに優れたポリオキシテトラメチレン系の熱可塑性ポリウレタンを製造する。

【構成】 数平均分子量900~1100、分子量分布分散値2.1以下のポリオキシテトラメチレングリコールを、鎖伸長剤および有機ジイソシアネートと220~280℃で溶融重合する。この分子量分布分散値は粘度平均分子量の数平均分子量に対する比の値である。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が900～1100の範囲内であり、かつ式

$$\log(M_v) = (0.493) \quad 10$$

(式中、 $v_{1s}$ はポリオキシテラメチレングリコールの40℃における溶融粘度(ボイズ)を表す)で規定される粘度平均分子量を表す)で規定される分子量分布分散値 $\sigma$ が2.1以下であるポリオキシテラメチレングリコールと鎮伸長剤と有機ジイソシアネートとを、220～280℃の範囲内の温度で溶融重合することを特徴とする熱可塑性ポリウレタンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特定のポリオキシテラメチレングリコールを用いた熱可塑性ポリウレタンの製造方法に関する。

【0002】本発明の方法により製造されるポリオキシテラメチレン系の熱可塑性ポリウレタンは、従来のポリオキシテラメチレン系の熱可塑性ポリウレタンでは良好な弾性と両立させることが困難であった透明性および溶融押出成形性が改善されることから、透明チューブ、透明ホース、透明フィルム等の弾性および透明性が要求される押出成形品の素材などとして有用である。

## 【0003】

【従来の技術】ポリオキシテラメチレン系の熱可塑性ポリウレタンは耐加水分解性に優れることから、チューブ、ホース等の水と接触させて使用する物品の素材として使用されている。また該ポリオキシテラメチレン系の熱可塑性ポリウレタンは、ポリオキシテラメチレングリコールと1,4-ブタンジオール等の鎮伸長剤と

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の有機※

$$\log(M_v) = (0.493) \quad 20 \quad \log(v_{1s}) + 3.0646$$

【0010】(式中、 $v_{1s}$ はポリオキシテラメチレングリコールの40℃における溶融粘度(ボイズ)を表す)

## 【0011】で規定される粘度平均分子量を表す】

【0012】で規定される分子量分布分散値 $\sigma$ が2.1以下であるポリオキシテラメチレングリコールと鎮伸長剤と有機ジイソシアネートとを、220～280℃の範囲内の温度で溶融重合することを特徴とする熱可塑性ポリウレタンの製造方法を提供することにより達成される。

【0013】本発明において使用するポリオキシテラメチレングリコールの数平均分子量は900～1100の範囲内である。数平均分子量が900未満であると熱可塑性ポリウレタンの特徴的な性能である反発弾性、低温特性、耐熱性等が低下し、逆に1100を越えると、たとえ上記式で規定される分子量分布分散値 $\sigma$ が2.1以下であっても得られる熱可塑性ポリウレタンの透明性および押出成形性が低下する。

$$* \sigma = M_v / M_n$$

(式中、 $M_n$ はポリオキシテラメチレングリコールの数平均分子量を表し、 $M_v$ は式

$$\log(v_{1s}) + 3.0646$$

※ジイソシアネートとを重合して製造されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らの検討によると、数平均分子量800～900程度のポリオキシテラメチレングリコールを使用して製造された熱可塑性ポリウレタンでは、一般に透明性および溶融押出成形性が良好である反面、反発弾性、低温特性および耐熱性を十分に高めることが困難であり、一方、数平均分子量が約900以上のポリオキシテラメチレングリコールを使用して製造された熱可塑性ポリウレタンでは、一般に反発弾性、低温特性および耐熱性が良好である反面、透明性および溶融押出成形性が著しく低下することが判明した。

【0005】しかして本発明の目的は、弾性、低温特性および耐熱性に優れるのみならず、透明性および溶融押出成形性にも優れたポリオキシテラメチレン系の熱可塑性ポリウレタンを製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的は、数平均分子量が900～1100の範囲内であり、かつ式

$$* \sigma = M_v / M_n$$

【0008】(式中、 $M_n$ はポリオキシテラメチレングリコールの数平均分子量を表し、 $M_v$ は式

$$* \sigma = M_v / M_n$$

$$\log(v_{1s}) + 3.0646$$

【0014】本発明において使用するポリオキシテラメチレングリコールの分子量分布分散値 $\sigma$ は2.1以下である。 $\sigma$ の値が2.1を越える場合には、得られる熱可塑性ポリウレタンの透明性および押出成形性が不十分となる。

【0015】本発明において使用する鎮伸長剤としては、ポリウレタンの製造において鎮伸長剤として通常使用されているような、2個の活性水素原子を有する分子量400以下の化合物が例示される。その代表例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ベンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、キシリレングリコール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのジオール；3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、エチレンジアミンなどのジアミン；ヒドラジン；ビペラジンなどの2個のイミノ基を環式構造の中に含む複

3

素環化合物：アジビン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジヒドラジドなどの低分子化合物が挙げられる。また本発明において使用する有機ジイソシアネットとしては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネット、p-フェニレンジイソシアネット、トリレンジイソシアネット、1, 5-ナフチレンジイソシアネットなどの芳香族ジイソシアネット；キシリレンジイソシアネット、ヘキサメチレンジイソシアネットなどの脂肪族ジイソシアネット；またはイソホロンジイソシアネット、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネットなどの脂環式ジイソシアネットが挙げられる。本発明の効果は、鎖伸長剤および有機ジイソシアネットとしてそれぞれ1, 4-ブタンジオールおよび4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネットを使用した場合等において特に顯著である。

【0016】本発明に従う重合反応は220～280℃の範囲内の温度で溶融重合法で行われる。重合温度が220℃より低いと得られるポリウレタンの透明性および押出成形性が不十分となり、また280℃より高いと熱分解反応が生起し、重合度の十分に高いポリウレタンを得ることが困難となる。溶融重合法としては、特に限定されるものではないが、多軸スクリュー押出機を用いて溶融混練下に連続的に重合を行う方法が、得られるポリウレタンの透明性および溶融押出成形性が特に良好となることから好ましい。

【0017】重合反応において使用するポリオキシテトラメチレングリコール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネットの量的割合は、目的とする熱可塑性ポリウレタンに対する要求性能等に応じて適宜選択することが可能である。本発明の効果が特に顯著となる点において、例えば、鎖伸長剤および有機ジイソシアネットとしてそれぞれ1, 4-ブタンジオールおよび4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネットを使用する場合では、得られるポリウレタンの窒素原子含有率が4.0～5.0重量%の範囲内となるように各原料の使用割合を選択することが望ましい。

【0018】本発明に従う重合反応では、得られる熱可塑性ポリウレタンが濃度0.5g/100mlのジメチルホルムアミド溶液として30℃で求めた対数粘度が0.9～1.5d1/gの範囲内となるような重合時間を採用することが望ましい。本発明の方法に従って得られた対数粘度が0.9～1.5d1/gの範囲内の熱可塑性ポリウレタンは、熱成形性が良好であるとともに透明性も特に良好である。

【0019】本発明に従う重合反応では、系中に酸化防止剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、着色剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強材、充填剤、滑剤、離型剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などの配合剤を任意に含有せしめることができる。

【0020】

4

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0021】なお、実施例および比較例において得られた熱可塑性ポリウレタンの透明性、溶融押出成形性および反発弹性は次の方法により評価した。

【0022】(a) 透明性

射出成形機(日精樹脂工業製FS80S 12ASE)を用いて成形した厚み2mmのシート状の成形品について、肉眼判定に基づく透明感と、スガ試験機製S&Mカラーコンピューター モデルSM-4を用いて測定されたハンター(Hunter)の式に従う白色度Wとを対比させることにより、Wが1.8未満のものを「透明」、Wが1.8以上かつ2.3未満のものを「半透明」、Wが2.3以上のものを「白濁」と判定した。

【0023】(b) 溶融押出成形性

対象となるポリウレタンのペレットを用い、口径2.5mmの押出機により220℃の押出温度でコートハンガーダイより0.5Kg/時で溶融押出しし、得られた押出フィルム中の未溶融物(フィッシュアイ)の増加が認められるまでの運転時間で評価した。

【0024】(c) 反発弹性

上記透明性の評価で使用したものと同種の厚み2mmのシート状成形品を6枚重ねたものについて、JIS-K-7311に準拠して測定した。

【0025】実施例1

分子量分布分散値( $\sigma$ ) = 1.90で数平均分子量981のポリオキシテラメチレングリコールを4.8, 4.9g/分、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネットを4.1, 0.7g/分、1, 4-ブタンジオールを1.0, 4.4g/分のそれぞれ一定の速度で同方向二軸押出機(BP-30-S(プラスチック工学研究所製))に供給して溶融重合反応させた。押出機のスクリュー径は30mm、スクリュー長さは1080mmであった。反応温度は240℃とし、生成ポリウレタンを約3mmのストランドとして押出機から吐出し、水冷した後、切断してペレット化した。得られた熱可塑性ポリウレタンの対数粘度は0.98d1/gであり、窒素含有量は4.6重量%であった。

【0026】採用した製造条件および得られたポリウレタンの分析結果を表1に示し、また得られたポリウレタンの性能評価の結果を表2に示す。

【0027】実施例2～5および比較例1～5

使用するポリオキシテラメチレングリコールの種類、各原料の供給速度の相対値および反応温度を適宜変更することにより、表1に示す熱可塑性ポリウレタンを得た。該ポリウレタンの性能評価結果を表2に示す。

【0028】

【表1】

	使用したポリオキシテトラメチレングリコール		反応温度 (°C)	得られたポリウレタン	
	数平均分子量Mn	分子量分布分散値σ		対数粘度(dL/g)	塗装含有率(重量%)
実施例1	981	1.90	240	0.98	4.6
" 2	981	1.90	240	1.02	4.0
" 3	981	1.90	260	1.15	4.4
" 4	915	1.99	220	0.92	4.4
" 5	1030	1.88	260	1.20	4.4
比較例1	975	2.20	240	1.01	4.6
" 2	981	1.80	200	1.02	4.0
" 3	981	1.90	290	0.64 <sup>(1)</sup>	4.9
" 4	846	1.95	240	1.00	4.5
" 5	1340	1.76	240	0.96	4.5

注(1)：反応温度が高いために、得られたポリウレタンの対数粘度が低かった。

【0029】

【表2】

	反発弾性 (%)	(1) 透明性	(2) 押出成形性	
			○	○
実施例1	41	○	○	
" 2	52	○	○	
" 3	43	○	○	
" 4	40	○	○	
" 5	45	○	○	
比較例1	43	×	×	(2時間後に未溶融粒子発生)
" 2	45	×	△	(流动性が悪い)
" 3	40	△		粘度が低すぎてフィルム化不可
" 4	36	○	○	
" 5	52	×		×

注(1)：記号は次の意味を有する。

- ：透明 ( $W < 18$ )
- △：半透明 ( $18 \leq W < 28$ )
- ×：白濁 ( $23 \leq W$ )

注(2)：記号は次の意味を有する。

- ：良好 (7時間運転でフィッシュアイの増加はほとんど認められず)
- △：中間 (5~6時間運転でフィッシュアイの増加が認められた)
- ×：不良 (2~3時間運転でフィルムが成形できないほど未溶融物が増加し、樹脂の流动性が著しく低下した)

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、上記の実施例から明らかなるとおり、弾性、透明性および押出成形性に優れたポリオキシテトラメチレン系の熱可塑性ポリウレタンを製

造することが可能になる。本発明の方法により得られる熱可塑性ポリウレタンは上記の特長を有することから、

7

該熱可塑性ポリウレタンを使用することによって、シート、フィルム、チューブ、ホース、被覆電線、ベルトラ

8

ミネート製品等の製品を押出成形法により安定に、かつ長時間連続して製造することが可能となる。